

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 02022887
PUBLICATION DATE : 25-01-90

APPLICATION DATE : 12-07-88
APPLICATION NUMBER : 63171734

APPLICANT : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC;

INVENTOR : KANEHARA HIDENORI;

INT.CL. : H05K 3/00 H05K 3/06 // B32B 7/02 B32B 15/08

TITLE : MANUFACTURE OF THIN COPPER FOIL CLAD CIRCUIT BOARD

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a thin copper foil covered circuit board whose copper film has low thickness dispersion and high thickness accuracy by etching whole surface of a copper foil in a copper clad circuit board manufactured from the copper foil and an electric insulator at a predetermined slow speed by using a copper etchant to remove a predetermined proportion of the original thickness of the copper foil to obtain a residual thickness of desired value.

CONSTITUTION: A film, a multilayer shielding plate, etc., whose one side or both sides are covered with a copper foil having a thickness of 18 μ m, are used as copper foil clad circuit boards. As a electric insulator layer, a film or a sheet of polyester resin, etc., is used. The main agents of a copper etchant are hydrogen peroxide/sulfuric acid, iron chloride, etc., and in case where hydrogen peroxide/sulfuric acid system is used, the respective concentrations are, 2-4w/v% of hydrogen peroxide, 3-7w/v% of sulfuric acid, and at temperature of 25-50°C a copper concentration of 30-60g/l is preferable. The concentrations, the temperature, and contact quantity of the etchant onto the copper foil surface dependent of the spray pressure or the number of nozzles, are adjusted to make the etching spread slow. Thus, the etching speed is made to be 0.05-0.3 μ m, and the whole surface of the copper foil is etched to remove 25-90% of the original copper foil thickness so that the thickness variations of the residual copper foil are made to be within desired thickness \pm 1.0 μ m and high density wiring is enabled in subsequent printed wiring manufacturing process.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

平2-22887

⑬ Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成2年(1990)1月25日
 H 05 K 3/00 Z 6921-5E
 3/06 M 6921-5E
 // B 32 B 7/02 1 0 4 6804-4F
 15/08 J 7310-4F
 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 薄銅箔張回路基板の製造法

⑯ 特 願 昭63-171734

⑰ 出 願 昭63(1988)7月12日

⑱ 発 明 者 石 塚 孝 一 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号 三菱瓦斯化学株式会社
 ⑲ 発 明 者 岳 杜 夫 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社
 本社研究所内
 ⑲ 発 明 者 金 原 秀 憲 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社
 本社研究所内
 ⑳ 出 願 人 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
 ㉑ 代 理 人 弁理士 小堀 貞文

明 細 書

1. 発明の名称

薄銅箔張回路基板の製造法。

2. 特許請求の範囲

銅箔と電気絶縁体とより製造された銅箔張回路基板を銅エッチング液を用い、0.01~0.3 μm/秒の速度で銅箔全面をエッチングして、もとの銅箔の厚さの25~90%を除去し、所望厚みに対して残存銅箔の厚みのバラツキが±1.0 μm以内とすることを特徴とする薄銅箔張回路基板の製造法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、電子部品を実装するプリント配線板製造用の銅箔と電気絶縁体とより製造された銅箔張積層板、銅張フィルム、銅張シートなどの銅箔張回路基板や補強された銅箔であって、厚みが数μm~20μm、所望厚みに対する厚みのバラツキが±1.0 μm以下である薄銅箔張回路基板の製造法である。

〔従来の技術およびその問題点〕

銅箔張回路基板の製造法は、銅箔と絶縁体とを重ね通常積層成形等によって製造され、用いる銅箔としては、電解法による厚み105μm、70μm、35μm、18μm、12μmなどが量産され、アルミニウム箔等の担体上に形成された5μm、9μmなどの銅箔も作られている。又、圧延法による銅箔があるが、製造法との関係から薄くなるほど高価なものとなり実質的には35μm以下の厚さの箔は実用化されていない。

このような銅箔を積層成形に用いる場合、その厚みが18μmより薄いと脆になりやすく、銅箔を絶縁体と重ね合わせる作業が極めて困難となるので殆ど実用化されていない。またアルミニウム箔等の担体上に形成された銅箔は、この点を改善したものであるが高価であり、更に銅箔によるプリント配線を形成する前に担体であるアルミニウム箔等の除去工程が必要という問題があった。

また、プリント配線板加工工程において塩化銅や塩化鉄などのエッチング液にて銅箔張回路基板

を予備エッチングして銅箔を研磨した後、プリント配線板の製造工程に用いる方法が知られていたが、予備エッチングによる銅箔の除去量を多くしたり、或いは1mm角などの大面積をエッチングして、薄銅張回路基板を製造することは出来なかった。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、大型回路基板として使用可能な薄銅箔張回路基板を生産性よく製造する方法について鋭意検討した結果、従来のエッチング法に比較して非常に遅い速度で銅張回路基板の銅箔全面をエッチングして、もとの銅箔の厚さの25～90%を除去する方法によって厚み精度の高い薄銅張回路基板が得られることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、銅箔と電気絶縁体とより製造された銅箔張回路基板を銅エッチング液を用い、0.01～0.3 μm /秒の速度で銅箔全面をエッチングして、もとの銅箔の厚さの25～90%を除去し、所望厚みに対して残存銅箔の厚みのバラツキが $\pm 1.0 \mu\text{m}$ 以内とすることを特徴とする薄銅箔張回

路基板の製造法である。

以下、本発明の構成について説明する。

本発明の銅箔と電気絶縁体とより製造された銅箔張回路基板は、特に限定はなく電子、電気材料用として用いられている種々の市販品等いずれも使用可能であるが、本発明の製造法を適用する場合、通常、公称厚みが18 μm 以上の銅箔を用いた片面或いは両面銅張のフィルム、シート、繊維強化絶縁樹脂積層板、金属芯積層板、内層にプリント配線網を形成した多層シールド板などである。電気絶縁体層は、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂等のフィルムやシート、熱硬化性樹脂や耐熱性の熱可塑性樹脂とガラス（Eガラス、Dガラス、Sガラス、石英ガラス（クォーツ）その他）、セラミックス類（アルミナ、窒化硼素、その他）、全芳香族ポリアミド、ポリイミド、セミカーボン、フッ素樹脂、その他の耐熱性エンジニアリングプラスチックなどを一種或いは二種以上適宜併用してなる繊維、チョップなどを用いた多孔質フィルム或いはシート状の補強基材とを組み合わせ

なるプリプレグを用いて製造されるもの、又は、鉄、アルミニウム板等に絶縁性の接着剤や接着フィルムを被覆してなるものなどである。また、通常の銅張積層板は積層成形の圧力により、銅箔表面が補強基材の凹凸を一部反映して例えばガラス織布基材の場合約40 μm ピッチで4 μm 程度のうねりを持ったものとなるが、このうねりを機械的に精密研磨して取ったものを使用することもできる。

本発明の銅エッチング液は、過酸化水素／硫酸、過硫酸塩、塩化銅又は塩化鉄などを主剤とする水溶液であって、通常のエッチングに用いられるエッチング液に比較してエッチング成分の濃度を低く保つ方法、温度を低く保つ方法又は銅箔面上の供給エッチング液の接触量（スプレー法の場合にはスプレー圧力）を少なくする方法等並びにこれらを適宜組み合わせることによってエッチング速度を低下させ0.01～0.3 μm /秒の範囲、より好ましくは0.03～0.20 μm /秒の範囲のエッチング速度として使用するものである。エッチング速度が0.3 μm /秒より速いと僅かなエッチング処理時

間の差によりエッチングが進行するので、所望の厚みとの公差が大きくなるばかりでなく、厚みの場所によるバラツキが大きくなる傾向があり、所定の銅箔厚みに対するバラツキ幅を $\pm 1.0 \mu\text{m}$ 以内にするのが困難となるので好ましくない。また、エッチング速度が0.01 μm /秒より遅い場合には、エッチングに時間がかかり実用的でない。

上記において、エッチング速度を速くする方法としては、濃度、温度又は銅箔面上のエッチング液の接触量（スプレー法の場合にはスプレー圧力或いはスプレーノズル数）を低くするものであるが、温度を低くすること、エッチング液の薬剤濃度を低くすること又はこれらを組み合わせることが好適である。

このような条件を満足する具体的な例としてはエッチング液として過酸化水素／硫酸系を用いる場合、過酸化水素の濃度は2～4w/v%、硫酸の濃度は3～7w/v%で温度25～50℃、銅濃度30～60g/lが好適である。この過酸化水素／硫酸系のエッチング剤には、過酸化水素の安定剤、銅の溶解促

進剤などの添加剤を加える方法は好ましいものである。このような添加剤としてはメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどの1価アルコール；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオールなどの2価のアルコール；グリセリン、ペンタエリスリトールなどの3価以上のアルコール；ポリエチレングリコールなどのグリコールエーテル類；アミノ安息香酸、アミノテトラゾール、フェニル尿素などの含窒素有機異状化合物類などが例示され、通常0.1～5%の範囲から適宜選択される。

CuCl_2 を主剤とする塩化第二銅エッチング液の場合には例えば $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1.42lb と HCl (20°Be) 0.6gal を溶解して水溶液 1gal としたもの ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 170g/l、 HCl 19w/v % の水溶液) 程度の濃度以下とした水溶液を用い、温度30～40℃で行う方法が例示される。

NH_4OH 、 NH_4Cl 、 Cu 、 NaClO_2 、 NH_4NO_3 などを含む水溶液の所謂「アルカリエッチング液」の場合には例えば NH_4OH 3mol/l、 NaClO_2 10mol/l、

NH_4Cl 1mol/l、 NH_4HCO_3 1mol/l、 NH_4NO_3 1mol/l 程度の濃度以下とし、水溶液中の Cu 濃度を 10 lb/gal (74.89g/l) 以下、温度 30～45℃に保つ方法、又は通常の液濃度としてエッチング温度を20～30℃程度にする方法が例示される。

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ を主剤とする過硫酸塩エッチング液の場合には例えば $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 2lb/gal (240g/l) 程度の濃度以下とした水溶液を用い、20～35℃の温度で行う方法が例示される。

塩化第二鉄を主剤とするエッチング液の場合、40°Be の塩化第二鉄液に、35% HCl 20～1vol % 加えた液又はこれを水で希釈した液を用い、20～35℃で行う方法が例示される。

クロム酸/硫酸エッチング液の場合には例えば CrO_3 240g/l、 Na_2SO_4 40.5g/l、 H_2SO_4 (96%) 180 g/l 程度の濃度以下とした水溶液を用いる方法が例示される。

しかしながら例えばアルカリエッチング液では、液の安定性が悪いという欠点があり、過硫酸塩エッチング液ではエッチングされた銅が水溶液か

ら析出し易い欠点があり、塩化第二鉄エッチング液では溶解銅濃度の変化によりエッチング速度が大きく変化する欠点があり、更にクロム酸/硫酸エッチング液の場合、積層板の樹脂を侵すという欠点があるので、本発明においては過酸化水素/硫酸系のエッチング液が液管理の点や公害などの点から最も好ましい。

本発明の製造法におけるエッチング方法としては通常スプレーエッチングを行うのが適当であり、水平或いは垂直にして行う。エッチングにより所定厚みの銅箔とするためには、エッチング液によって、所定のエッチング条件下におけるエッチング速度を測定して、エッチング時間を設定する方法を使用する。例えば、両面に同一厚みの銅箔を張った両面銅張板を用い、これを水平において両面を同時に同一の厚みにするには、上下両面のエッチング速度が同一となるようにスプレー圧等をコントロールしてエッチング速度を揃え、所定時間エッチングする方法による。又、垂直に立てで行う方法は上記に例示した所謂アルカリエッチ

ングなどの方法においては作業環境の問題が生じるので行うことはできないが、過酸化水素/硫酸系の場合、同一スプレー圧力で両面を同時に同一速度でエッチングでき、水平に置く場合のように上下両面のエッチング速度の差を補正する必要がないことから好適な方法の一つである。さらに、従来のエッチングマシンは、通常、一定速度で移動する積層板の面に対してノズルの噴射方向を出るだけ垂直とする方法が取られているが、本発明の場合には積層板表面に均一にスプレーされればよく、30°～50°程度傾けて使用することもできるものである。

上記に詳細に説明した方法によりエッチング速度を 0.05～0.3 μm の速度で銅箔全面をエッチングして残存銅箔の厚みバラツキを所定厚みの $\pm 1.0 \mu\text{m}$ とし、その後のプリント配線製造工程における高密度の配線の形成を可能とする。例えば厚さ 9 μm ～3 μm 程度の薄銅張板は、公称厚さ $\pm 18 \mu\text{m}$ (1/2 OZ) の銅箔を使用した銅張積層板をエッチングすることにより容易に高厚み精度で製造され、

しかも元の銅張積層板の接着力はそのまま生かされたものとできるものである。また、厚さ12 μ m～20 μ m程度の銅張板は、公称厚さ \pm 35 μ m(10Z)の銅箔を使用した銅張積層板をエッチングすることにより同様に製造される。

上記したエッチング剤で処理した積層板の銅箔面は清浄化した後、適宜乾燥し、銅箔面の保護のために防錆剤の塗布や剝離可能な樹脂による被覆を行う。

ここに清浄化とは、中和、酸洗浄、水洗、湯洗などの公知の不純物の除去法でよく、用いた銅エッチング液の安定剤その他の成分を考慮して適宜選択するが、通常は中和→酸洗浄→(防錆或いは保護膜被覆)を行うのが好ましい。

適宜乾燥した後、本発明の防錆剤或いは剝離可能な樹脂により銅箔面を保護する。防錆剤としては公知の銅の防錆剤が挙げられ、ベンゾトリアゾールなどのアゾール化合物が挙げられ、これに界面活性剤等を適宜併用したものが例示される。又、剝離可能な樹脂としては、ポリエチレン、ポリ

プロピレン、エチレン-プロピレン樹脂、エチレン-酢酸ビニル樹脂、塩化ビニリデン、ポリアクリレート共重合体、1,2-ポリブタジエン樹脂、ポリエステル樹脂、その他の熱可塑性樹脂製のフィルム類やフォトレジストフィルム；パラフィンワックス、ポリエチレンワックス、ロジン、低分子量ポリスチレンなどの汎用溶媒溶解性の樹脂類；フォトレジスト樹脂液などが例示され、洗浄された銅箔面に直接圧着などしても良いし、前記の防錆処理した面にさらに圧着などして銅箔面を被覆する。

(実施例)

以下、実施例、比較例により本発明を具体的に説明する。なお、エッチングした銅箔の厚みは、うず電流方式で測定した。

実施例 1

1020 \times 1020mmで板厚1.6mm、公称18 μ m銅箔(日鉱グールド社、TC箔)を両面に張ったガラス布基材エポキシ樹脂積層板を水平スプレーエッチングマシンを用い、過酸化水素/硫酸エッチング液(

三菱瓦斯化学製、FES-6000、 $H_2O_2=7.78w/v\%$ 、 $H_2SO_4=11.7w/v\%$)の3倍希釈液を用い、下記条件でエッチングした。

- ・エッチング条件、
- ・温度 30 $^{\circ}$ C
- ・スプレー圧力 上面 1.5kg/cd、
下面 1.3kg/cd、
- ・Cu = 40g/l
- ・エッチング速度 0.18 /sec.

ついで、中和→酸洗浄→水洗した後、水溶性の防錆剤(例えば、C.B. ブライト(三菱瓦斯化学製)、コロミンCB(花王アトラス製など))を用いて、防錆処理をして、渦電流式膜厚計(電測工業製、ゲーメス渦電流式膜厚計、型式DS-1)で銅箔の厚みを測定することにより、第1表に記載の薄銅張板を連続して10枚製造した。

比較例 1

実施例1において、エッチング液としてFES-6000の原液を用い、エッチング条件を下記とする他是同様とした。結果を第1表に示した。

- ・エッチング条件、
- ・温度 50 $^{\circ}$ C
- ・スプレー圧力 上面 1.5kg/cd、
下面 1.0kg/cd、
- ・Cu = 40g/l
- ・エッチング速度 0.63 /sec.

第1表

			元板	実1	比1
銅箔厚さ μm	上面	10枚平均	21	8.8	8.9
		min.	—	8.2	7.9
		max.	—	9.2	9.6
	下面	10枚平均	21	8.8	9.0
		min.	—	8.3	7.9
		max.	—	9.4	9.9
銅箔剝離強度 (kg/cm)				1.0	1.0

比較例 2

公称厚さ9 μ mの片面接着処理電解銅箔を用いて実施例と同様の両面板10枚を、40kg/cd、170 $^{\circ}$ C、2時間の積層成形条件で製造した。9 μ m銅箔を鍍の発生なしに取り扱うことは困難を極め、積層成形品の30%に鍍が発生した。得られた両面板の測定結果を第2表に示した。

比較例 3

厚さ40 μ mのアルミニウム箔に公称厚さ9 μ mの銅メッキ並びにメッキ面を凹凸処理した箔を使用して比較例2と同様にして両面板を製造した後、アルミニウム箔をエッチング除去した。得られた両面板の測定結果を第2表に示した。

第2表

		比2	比3
銅箔厚さ (μm)	10枚平均	11.9	8.8
	min.	11.6	8.1
	max.	12.6	9.3
銅箔剝離強度(kg/cm)		0.85	0.85

実施例2

400×300 mmの実施例1と同様の両面銅張積層板を水平スプレーエッチングマシンを用い、塩化第二鉄エッチング液(FeCl_2 5.8ℓ、35% HCl 1.2ℓ、水 3.0ℓ)を用い、温度 25℃、エッチング速度 0.25/sec.、スプレー圧力(上面 1.0kg/cd.、下面 0.8kg/cd.)で行う他は同様にして銅箔の平均厚み 9.0 μm 、厚み範囲 8.1~9.9 μm の薄銅張板を得た。

〔発明の作用および効果〕

以上、発明の詳細な説明および実施例、比較例から明瞭な如く、本発明の製造法によれば、従来のアルミクラッド銅箔を用いた場合と同等以上の銅箔厚み精度を有する薄銅張積層板が容易に製造され、しかも、銅箔の剝離強度においても優れた

ものであることが理解される。

この結果、従来は高価なアルミニウム箔等の担体上に形成された 5 μm 、9 μm などの銅箔を使用する方法によってしか製造出来なかった薄銅張積層板を精度よく安価に容易に製造することが可能となるものであることが理解され、その産業上の意義は極めて大きいものである。

特許出願人 三菱瓦斯化学株式会社

代理人(9070) 弁理士 小堀 貞文